



(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2002355554 A  
 (43) Date of publication of application: 16.12.2002

(51) Int. Cl. B01J 21/18  
 B01J 32/00, B01J 37/02  
 // C07B 61/00, C07C 209/36, C07C 211/46

(21) Application number: 2002119237  
 (22) Date of filing: 22.04.2002  
 (30) Priority: 20.04.2001 US 2001 839698  
 30.05.2001 US 2001 857259  
 26.10.2001 US 2001 803250

(71) Applicant: AIR PRODUCTS & CHEMICALS INC  
 (72) Inventor: NORDQUIST ANDREW FRANCIS  
 WILHELM FREDERICK CARL  
 WALLER FRANCIS J  
 MACHADO REINALDO MARIO

## (54) COATED MONOLITH SUBSTRATE AND MONOLITH CATALYST

## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a monolith catalyst wherein the adhesion of a catalytic metal to a monolith substrate is improved, and which exhibits improved catalytic activity and selectivity and prolonged life when it is used.

SOLUTION: The monolith catalyst comprises the cat-

alytic metal deposited onto a coated monolith substrate comprising a wash coat applied to a monolith substrate and has a surface area ranging from 0.1 to 25 m<sup>2</sup>/g as measured by adsorption of N<sub>2</sub> or Kr using the BET method. Further, the invention relates to the coated monolith substrate used in such a monolith catalyst. The monolith catalyst is particularly suited toward use in hydrogenation processes which employ an immiscible mixture of an organic reactant in water.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-355554

(P2002-355554A)

(13) 公開日 平成14年12月16日 (2002.12.16)

(61) Int.Cl.  
B 01 J 21/16  
32/00  
37/02  
// C 07 B 61/00  
C 07 C 209/36

識別記号

F 1  
B 01 J 21/16  
32/00  
37/02  
C 07 B 61/00  
C 07 C 209/36

ア-ズ-ド (参考)  
Z 4 G 0 6 9  
4 H 0 6  
3 0 1 B 4 H 0 3 9  
3 0 0

審査請求 有 請求項の数 15 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-119237 (P2002-119237)

(22) 出願日 平成14年4月22日 (2002.4.22)

(31) 優先権主張番号 09/839699

(32) 優先日 平成13年4月20日 (2001.4.20)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(31) 優先権主張番号 09/867959

(32) 優先日 平成13年5月30日 (2001.5.30)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(31) 優先権主張番号 10/002260

(32) 優先日 平成13年10月26日 (2001.10.26)

(33) 優先権主張国 米国 (U.S.)

(71) 出願人 591035368

エア プロダクツ アンド ケミカルズ  
インコーポレイテッド  
AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INCORPORATED  
アメリカ合衆国 ペンシルヴェニア アレンタウン ハミルトン ブールヴァード  
7201

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敏 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名稱】 被覆モノリス基体およびモノリス触媒

(57) 【要約】

【課題】 モノリス基体への触媒金属の改良された付着、ならびに作動時に、改良された触媒活性、選択性および延長された寿命、を示すモノリス触媒を提供する。

【解決手段】 モノリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体上に堆積された金属を含有するモノリス触媒であり、その被覆モノリス触媒は BET法を用いて  $N_2$  もしくは  $CO$  の吸着により測定して  $0.1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲の表面積を有する。本発明は、さらにそのようなモノリス触媒に用いられる被覆モノリス基体に関する。本発明のモノリス触媒は水中で有機反応物の混和しない混合物を用いる水素添加反応に使用するのに特に適している。

物から形成される請求項8記載のモノリス触媒。

【請求項12】 モノリス基体が1平方インチ(約6.45cm<sup>2</sup>)あたり100～800のセルを有するハニカムである請求項1記載のモノリス触媒。

【請求項13】 触媒金属が回路純正および応用化学連合による規格規格7、8、9、10および11族から選ばれる請求項8記載のモノリス触媒。

【請求項14】 触媒金属がロジウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、ルチニウムおよびレニウムからなる群より選ばれる請求項13記載のモノリス触媒。

【請求項15】 BET法を用いてN<sub>2</sub>もしくはK<sub>2</sub>の吸着により測定して0.1～2.5m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有し、モノリス触媒の形成に用いるのに適した被覆モノリス基体の製造法であり、フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液、またはフルフリルアルコール重合単位を含有するプレボリマーをモノリス基体に付着させて被覆モノリス基体前駆体を形成すること；被覆モノリス基体前駆体を乾燥して乾燥被覆モノリス基体前駆体を形成すること、ならびに乾燥被覆モノリス基体前駆体を200～350℃の温度に、1～3時間、加熱して、BET法を用いてN<sub>2</sub>もしくはK<sub>2</sub>の吸着で測定して0.1～2.5m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有する被覆モノリス基体を形成すること、の段階を含む被覆モノリス基体の製造法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、モノリス基体に付着されたウォッシュコート(wash coat)を含む被覆モノリス基体、ならびにその上に堆積された触媒金属を含有するモノリス触媒に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】 工業的な水素添加反応は搅拌された槽型反応器中で微細に粉碎された粉末スラリー触媒を用いて実施されることが多い。これらのスラリー相反応系は化学プロセス安全性、実施可能性および生産性の点で本来、問題が多い。その微細に粉碎された粉末触媒は発火性(ひずりやわらぎ)で反応器充填およびろ過の間に広範なオペレーターの操作を要することが多い。始動および停止の間に必要とされる熱サイクルの性質によって、スラリー系は触媒寿命を短かく、そして所望の生成物の収率を低減させうる共生成物の形成を促進する。

【0003】 搅拌された反応器において微細に粉碎された粉末触媒を使用する選択は、固定床反応器におけるペレット触媒の使用であった。この反応器技術は操作および施設の問題の多くを消去するが、数多くのエンジニアリング挑戦も多くの有機化合物の水素添加への固定床反応器技術の使用を可能にしなかった。全体的な温度上昇および反応過程での温度勾配を制御することが1つの課題である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 モノリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体であり、その被覆モノリス基体はBET法を用いてN<sub>2</sub>もしくはK<sub>2</sub>の吸着により測定して0.1～2.5m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有する被覆モノリス基体。

【請求項2】 モノリス基体がコーディエライト、炭素コンポジット、ムライト、粘土、マグネシア、タルク、ジルコニア、スピネル、アルミナ、シリカ、セリア、チタニア、タンクスチン、クロム、ステンレス鋼およびニッケルからなる群より選ばれる材料から形成される請求項1記載の被覆モノリス基体。

【請求項3】 ウォッシュコートがフルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマー、から形成される請求項1記載の被覆モノリス基体。

【請求項4】 フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマーがフルフリルアルコール/ビロール/ボリエチレングリコールメチルエーテル溶液から得られる請求項3記載のモノリス触媒。

【請求項5】 ウォッシュコートがシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリアおよびそれらの混合物から形成される請求項1記載の被覆モノリス基体。

【請求項6】 モノリス基体が1平方インチ(約6.45cm<sup>2</sup>)あたり100～800のセルを有するハニカムである請求項1記載の被覆モノリス基体。

【請求項7】 モノリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体上に堆積された触媒金属を含有するモノリス触媒であり、その被覆モノリス触媒はBET法を用いてN<sub>2</sub>もしくはK<sub>2</sub>の吸着により測定して0.1～2.5m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有するモノリス触媒。

【請求項8】 モノリス基体がコーディエライト、炭素コンポジット、ムライト、粘土、マグネシア、タルク、ジルコニア、スピネル、アルミナ、シリカ、セリア、チタニア、タンクスチン、クロム、ステンレス鋼およびニッケルからなる群より選ばれる材料から形成される請求項7記載のモノリス触媒。

【請求項9】 ウォッシュコートがフルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマー、から形成される請求項7記載のモノリス触媒。

【請求項10】 フルフリルアルコール含有ボリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレボリマーがフルフリルアルコール/ビロール/ボリエチレングリコールメチルエーテル溶液から得られる請求項9記載のモノリス触媒。

【請求項11】 ウォッシュコートがシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリアおよびそれらの混合

【0004】モノリス触媒反応器は固定床反応器に代わるものであり、従来の固定床反応器に対していくつかの利点を提供する。モノリス触媒反応器は作動中に低い圧力損失を示し、瞬速相反応器で達成しうるよりも高いガスおよび液体速度で操業せしむる。モノリス触媒反応器で達成しうる比較的高速のガスおよび液体は高い物質移動および混合を促進し、そして従来のモノリス基体の平行路デザインは液相でガスのコアレッセンスを示す。

【0005】研究は触媒活性、選択性および触媒寿命を高めるためにモノリス触媒反応器を開発することを継続する。高い反応速度は、モノリス触媒反応器における触媒金属を反応的に効率的にさらすことにより達成されうるにすぎない。しかし、触媒金属を反応物にさらすことを向上させようとする努力はモノリス基体への金属の付着を向上させることを争いがある。モノリス表面に付着された被覆に触媒金属を埋込むことは触媒金属の比較的大きい付着を生じさせうるが、触媒活性も低下させうる。

【0006】Hatziantonious らは、「The Segmented Two-Phase Flow Monolith catalyst Reactor. An Alternative for Liquid-Phase Hydrogenations」(「セグメント化された2相流モノリス触媒反応器。液相水素添加反応のための代替法」) (Ind. Eng. Chem. Fundam., Vol. 23, No. 1, 82-88 (1984))において、固体パラジウムモノリス触媒の存在下での、アミノ安息香酸(ABA)へのニトロ安息香酸(NABA)の液相水素添加を示す。そのモノリス触媒はチャンネルあたり  $2 \text{ mm}^2$  の断面面積を有する平行なチャンネルの系を形成する波形プレートにより互いに分離された多数の平行プレートから構成された。モノリスの組成はガラス、シリカ、アルミナおよびアスペスト繊維で強化された他の少量の酸化物を含んでおり、金属パラジウムがパラジウム2.5 wt%の量でモノリスに配合されていた。反応系は、シリカレーションされた、等温バッヂ法で作動された。50~100 moles/ $\text{m}^3$  の供給濃度が反応器により制限され、最終転換率が50%~98%になるまで、1バスあたり10%より小さい転換率であった。

【0007】Hatziantonious らは、「Mass Transfer and Selectivity in Liquid-Phase Hydrogenation of Nitro Compounds in a Monolith Catalyst Reactor with Segmented Gas-Liquid Flow」(「セグメント化された気-液流を有するモノリス反応触媒におけるニトロ化合物の液相水素添加での物質移動および選択性」) (Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 25, No. 4, 954~979 (1986))において、パラジウムで含浸されたモノリス粗体を用いてエタノールに溶解されたニトロベンゼンおよびm-ニトロトルエンの等温水素添加を示す。著者は、触媒の活性は高く、したがって物質移動が迅速であると報告する。水素添加は590および980 kPaで、73および103°Cの温度で実施された。1バスあたり

たり10%より小さい転換率が得られた。エタノールは1つの均一相を維持するために共溶媒として使用された。

【0008】米国特許第4,743,577号明細書は、水素添加および脱カルボニル化における使用のために、多孔質の統合金属基体上の薄い表面層として拡張される金属触媒を示す。モノリスの形成において、パラジウムのような第1の活性触媒金属は多孔質の焼結基体の形態で存在する第2の金属の表面上の薄い金属触媒として拡張される。得られる触媒は水素添加、脱炭素および他の化学反応のために使用される。モノリス金属触媒はパラジウム、ニッケルおよびロジウムならびに白金、銅、ルテニウム、コバルトおよび組合物のような触媒金属を配合する。

【0009】米国特許第5,250,490号明細書は、水素添加、脱アミノ化およびアミノ化のような種々の化学反応に使用するための電解法により製造された触媒を示す。触媒は基材金属上の場所に堆積もしくは固定された貴金属からなり、その基材金属はシート、巻き鋼、らせん巻き(spiral winding)等の形態である。好適な基材金属は低表面積、たとえば  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、材料より小さい、を有する鋼である。触媒を形成するのに用いられる触媒金属は白金、ロジウム、ルテニウム、パラジウム、イリジウム等を含む。

【0010】米国特許第6,005,143号明細書は触媒金属としてニッケルおよびパラジウムを用いるモノリス触媒においてジエトロトルエンの断熱水素添加の方法を示す。溶媒の不存在下で單一相ジエトロトルエン/水混合物はトルエンジアミンを製造するために栓流(piston)条件下でモノリス触媒を通って循環される。

【0011】EPO-233643はモノリス担持水素触媒の存在下で有機化合物の水素添加法を示す。触媒金属、たとえばPt、Pd、NiもしくはCoがモノリス担体もしくは内に堆積される。種々の有機化合物が使用に適すると提案され、オレフィン類、ニトロ芳香族化合物および脂肪油を含む。

【0012】Elsevier Science B. V. の「Preparation of Catalysts」(触媒の調製) VII, 175~183頁 (1988)におけるデルフト大学による報告は酸素溶液セラミックモノリスを示す、そこでは炭素は触媒金属のための粗体として作用する。セラミックモノリス基体はフルブリルアルゴルにもとづくポリマーを形成する溶液に浸され、重合に供された。固化後に、ポリマーはアルゴン流中で500°Cの温度に炭化され、ついで350°Cで0~1.0%のアルゴン中で部分酸化された。炭素触媒モノリス基体は4.0~7.0  $\text{m}^2/\text{g}$  の表面積を通常、有していた。

【0013】当業者は、不十分な選択性、低活性および過度に短い触媒寿命に陥るする問題を克服する改良され

なぜアーティスティックな表現を構成するのか論議している。

1000 m.s.

【発明が解決しようとする課題】本発明はモノリス基体への触媒金属の改良された付着、ならびに作動時に、改良された触媒活性、選択性および延長された寿命、を示すモノリス触媒を提供することを目的とする。

10016

【課題を解決するための手段】この分野の現在の水準はモノリス触媒の改良された触媒活性がモノリス触媒の表面積の増加に比例することを教示する。本発明者は、実験的に改良された触媒活性を有するモノリス触媒は、ここで述べるように、 BET法を用いて、  $N_m^2$  もしくは  $K_T$  の吸着で測定してり、  $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$  の範囲の表面積で規定されるように、低表面積を有するモノリス触媒を製造することにより達成されうることを意外にも見出した。

【0016】本発明の第1の態様は、モノリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体に関するもので、その被覆モノリス基体は毛目手法を用いてN<sub>2</sub>もしくはCO<sub>2</sub>の吸着により測定して0.1~2.5 m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有する。その測定された被覆モノリス基体を用いる利益は従来の被覆モノリス基体に比較して被覆モノリス基体（すなわち、結合されたモノリス基体および被覆）の低減した表面積にある。

【0017】被覆モノリス基体および得られるモノリス触媒の表面積を測定するのに使用される方法は、 BET法と呼ばれ、ASTM標準法D-4780およびD-4222である。方法D-4780はクリプトンを用い、 $1.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$ ～約 $0.1 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を測定するのに適しているが、方法D-4222は窒素を用い、 $1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ より大きい表面積を測定するのに適している。

【0018】モノリス基体という用語は、構造の長さ方向に伸びる多数のチャンネルを有する無機、セラミックもしくは金属の三次元網状をいう。本発明のモノリス基体は従来のモノリス材料から形成され得、コーディエライト、炭素コンポジット、ムライト、粘土、マグネシア、タルク、ジルコニア、スピネル、アルミナ、シリカ、セリヤ、チタニア、タンクスチタン、クロム、ステンレス鋼およびニッケルを含むが、これらに限定されない。好適なモノリス基体はコーディエライトから製造される。モノリス基体は1平方インチ(約6.45cm<sup>2</sup>)あたり100~600のセルを有するハイカムとして製造される。

【0019】被覆モノリス基体を形成するためにモノリス基体上に堆積されるべき適切なウォッシュコートは、フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレポリマーから形成されるウォッシュコートを含む。好適には、フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの重合単位を含有するプレポリマー

マーは、フルカーラルアルコール／ビロール／ポリエチレンジオールメチルエーテル溶液から得られる。他の薬したウォッシュコートはシリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリアおよびそれらの混合物を含むが、それらに銀定されない。

【0030】本発明の第2の態様は、前述のモリス基体上に堆積された触媒金属を含むモリス触媒に關する。適切な触媒金属は実施される反応に關して触媒作用を示すことが知られている從來の金属である。このような触媒金属は國際純正および應用化學連合による周期律表7、8、9、10および11族から通常、選ばれる。好適な触媒金属はロジウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、ルテニウムおよびレニウムを含む。得られるモリス触媒は、BET法を用いて $N_2$ もしくは $CO$ の吸着により測定して0.1~2.5  $m^2/g$ の範囲の表面積を有する。

【0021】本発明の第3の態様は、BT法を用いてN<sub>2</sub>もしくはKrの吸着により測定して0.1～2.6 m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有し、モノリス触媒の形成に用いるのに適した被覆モノリス基体の製造法であり；フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶媒、またはフルフリルアルコール重合単位を含有するプレポリマーをモノリス基体に付着させて被覆モノリス基体前駆体を形成すること；被覆モノリス基体前駆体を乾燥して乾燥被覆モノリス基体前駆体を形成すること、ならびに乾燥被覆モノリス基体前駆体を200℃～360℃での温度に0.1～3時間、加熱して、BT法を用いてN<sub>2</sub>もしくはKrの吸着で測定して、1～2.6 m<sup>2</sup>/gの範囲の表面積を有する被覆モノリス基体を形成すること、の段階を含む被覆モノリス基体の製造法に関する。

【0022】対応する従来の触媒に比較して実質的に低減した表面積を有する本発明の被覆モノリス基体および触媒モノリスは種々の方法に使用するためのもっと高表面積の触媒に代わって容積に優れる。

【0.0.2.3】いくつかの利点が本発明の態様を用いて達成され得、それは：水中で共溶媒の不存在下に、混和しない相として有機化合物の液相水素添加を果たすこと；反応速度が共溶媒を用いるよりも小さくても、触媒は二つにより高濃度の生成物を得ること；種々の触媒金属を受取り、それにより優れた活性を有するモノリス触媒を形成するのに適した被覆モノリス基体を生じさせること；ならびに一定の反応速度で水素添加反応を成遂げること；の能力を含み、さらには反応物と副生物を容易に分離せしむる液相条件下で有機反応物に水素添加する能力を含む。

10.02.43

【発明の実施の形態】本発明者は、実質的に改良された触媒活性を有するモノリス触媒が、従来のモノリス触媒に比べて実質的に低い表面積を得るようにそのようなモノリス触媒を製造することにより達成されることを意

外にも見出しが、そこでは表面積は BET 法を用いて N<sub>2</sub> もしくは K<sub>2</sub> の吸着により測定して 0.1 ~ 2.5 m<sup>2</sup> / g の範囲である。本発明の被覆モノリス基体およびモノリス触媒は種々の方法に使用するための従来のもつと高い表面積の触媒を容易に代替しうる。

【0 0 2 5】この明細書でもっと詳細に説明されるように、本発明の被覆モノリス基体および触媒モノリスは、水平の有機反応物の混和しない混合物（2つ以上の組）を含む水素添加プロセスにおける使用に特に適している。このような混和しない混合物は、水が水素添加反応時に発生するとき、または希望ならば、水素添加プロセスの前に、もしくは間に有機反応物に水を添加することにより、生じうる。

【0 0 2 6】本発明の第 1 の態様は前述のように、モノリス基体に付着されたウォッシュコートを含む被覆モノリス基体に關し、その被覆モノリス基体は BET 法を用いて N<sub>2</sub> もしくは K<sub>2</sub> の吸着により測定して 0.1 ~ 2.5 m<sup>2</sup> / g の範囲の表面積を有する。

【0 0 2 7】モノリス基体という用語は、構造の長さ方向に伸びる多数のチャンネルを有する無機、セラミックもしくは金属の 3 次元構造をいう。

【0 0 2 8】本発明のモノリス基体およびそれから形成されるモノリス触媒は、コーディエライト、炭素コンポジット、云母、粘土、マグネシア、タルク、ジルコニア、スピネル、アルミナ、シリカ、セリヤ、チタニア、タンクスデン、クロム、ステンレス鋼およびニッケルを含むいかなる従来のモノリス材料からも形成されうる。好適なモノリス基体はコーディエライトから製造される。好適なモノリス基体は、1 平方インチ（約 6.45 cm<sup>2</sup>）あたり 1 000 ~ 8 000 のセルを有するハニカムとして作製される。

【0 0 2 9】適切なモノリス基体は、多数の円形、正方形もしくは四角形のチャンネルを有する列挙された材料から形成された、従来のハニカム基体を含み、それによりガスおよび液体は層流下にチャンネルを同時に通過しうる。反応条件下でこれらの制限されたチャンネル内のガスおよび液体の流れは、液体を押し分けて通過する、ガス、特に N<sub>2</sub> の気泡を有する「ライナー」（“T タイプ”）潤滑を促進する。この毛管作用は非常に高い初期のガス-液体および液体-固体の物質移動を促進する。

【0 0 3 0】本発明の被覆モノリス基体およびモノリス触媒内の圧力損失は 4 0 0 cpsi (セル/平方インチ) を有するモノリス触媒において 50 % のガス滞留量 (50 % d.p.) に対する 0.1 ~ 2 m / 秒の結合ガス/液体空塔速度について、2 kPa / m ~ 2 0 0 kPa / m の範囲であるのが通常である。ハニカムセル壁の間隔についての典型的な大きさはブレート間で 1 ~ 10 μm に及ぶ。

【0 0 3 1】典型的なモノリス基体は 1 0 0 ~ 8 0 0 cpsi、好ましくは 2 0 0 ~ 6 0 0 cpsi を有しうる。このよ

うなモノリス基体に埋め込まれるチャンネルもしくはセルは正方形、六角形、円形、楕円形等の形態でありうる（便宜上、モノリス基体、列挙された触媒、および触媒金属からなるモノリス触媒はモノリス基体自体と同じことを有すると假定される。）。

【0 0 3 2】モノリス基体上に堆積されるべき通したウォッシュコートはモノリス基体と適合しうるいかなる材料も含む。ウォッシュコートはモノリス基体と同一の材料で形成されてもよい。注意には、ウォッシュコートは、モノリス基体と適合しうる材料ではあるがモノリス基体と同一ではない材料から選ばれる得、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニア、セリヤおよびそれらの混合物を含むが、それらに限られない。最も好適なウォッシュコートは、フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの混合単位を含むブレポリマーから形成される。好適には、フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの混合単位を含むブレポリマーはフルフリルアルコール/ビロール/ボリエチレンジリコールメチルエーテル溶液から得られる。

【0 0 3 3】ウォッシュコートは、予備乾燥および排気されたモノリス基体が通したゾルに浸漬されるゾルゲル法を含む従来法を用いて、モノリス基体上に堆積される。モノリス基体はゾルから引きあげられ、余分なゾルを除去するために排水され、そしてブローオフされる。その後、得られる被覆モノリス基体は前述のように BET 法を用いて N<sub>2</sub> もしくは K<sub>2</sub> の吸着により測定して 0.1 ~ 2.5 m<sup>2</sup> / g の範囲の表面積を有する被覆モノリス基体を得るために、煅焼もしくは焼成されうる。

【0 0 3 4】本発明のモノリス基体をウォッシュコートするために通した方法は、Andrzej Cybulski および Jacob A. Moulijn により編集された本である「Structured Catalysts and Reactors」 (Marcel Dekker, Inc., 1998, 601 ~ 605 頁) に記載されている。モノリス基体に付着されるウォッシュコートの量はモノリス基体の 1 ~ 5 % の範囲であるのが通常であるが、最適な量が過度の実験なしに容易に決定されうる。

【0 0 3 5】煅焼/焼成段階を実施するための最適時間および温度は過度の実験なしに当事業者により容易に決定されうる。実施者は、高温下で時間の経過とともに被覆モノリス基体の表面積を簡単に監視しうる。

【0 0 3 6】本発明の第 2 の態様は前述の被覆モノリス基体上に組入れられた触媒金属を含むモノリス触媒に関する。通した触媒金属は実施される反応に触媒活性を示すことが知られている従来の金属である。このような触媒金属は国際純正および医用化学連合による周期律表 7, 8, 9, 10 および 11 族から選ばれるのが通常である。好適な触媒金属はロジウム、コバルト、ニッケル、パラジウム、白金、銅、ルテニウムおよびレニウムを含む。得られるモノリス触媒は BET 法を用いて N<sub>2</sub>

もしくは $\text{K}^+$ の吸着により測定してり、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する。

【0037】触媒金属は当業者に知られる従来法を用いて被覆基体上に堆積されうる。「堆積された」(“deposited”)という用語は触媒活性層をモノリス基体に組入れるために利用されるいかなる従来法をも含む。本発明のモノリス触媒を形成するためにこのような触媒金属を堆積する適した方法は当業者に知られる従来の工程を含む、含浸、吸着およびイオン交換、沈殿もしくは共沈殿、堆積沈殿、ブルゲル法、スラリーディップコーティング、その他の新規化を含む。これらの方法は、Andrzej CybulskaおよびJacob A. Moolijinにより編集された本である「Structured Catalysis and Reactors」に記載された付加的方法である (Marcel Dekker, Inc., 1988, 665~610 頁)。

【0038】本発明の第3の態様は、BET法を用いて $\text{N}_2$ もしくは $\text{K}^+$ の吸着により測定してり、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有し、モノリス触媒の形成に用いるのに適した被覆モノリス基体の製造法に關し：フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液、またはフルフリルアルコール単位を含有するプレポリマーをモノリス基体に付着させて被覆モノリス基体前駆体を形成すること；被覆モノリス基体前駆体を乾燥して乾燥被覆モノリス基体前駆体を形成すること、ならびに乾燥被覆モノリス基体前駆体を $200 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度に $0, 1 \sim 3$ 時間、加熱して、BET法を用いて $\text{N}_2$ もしくは $\text{K}^+$ の吸着で測定してり、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する被覆モノリス基体を形成すること、の段階を含む。

【0039】本方法の第1の段階によれば、フルフリルアルコール含有ポリマーを形成する溶液またはフルフリルアルコールの単位を含有するプレポリマーを含むウォッシュコートはモノリス基体に付着され被覆モノリス基体前駆体を形成する。ポリマーネットワーク(網目)／炭素被覆を製造するのに適したポリマー形成溶液はフルフリルアルコール溶液、ならびにビロールおよびポリエチレングリコールメチルエーテルのような他の添加剤を有するフルフリルアルコールを含む。フルフリルアルコール溶液は、フルフリルアルコールの単位を含有するプレポリマーにもとづくこともできる。好適な例は、フルフリルアルコール／ビロール／ポリエチレングリコールメチルエーテル溶液から得られるフルフリルアルコールポリマー溶液である。コポリマーの例はフルフリルアルコールおよびホルムアルデヒドにもとづくものである。

【0040】他の適したポリマー溶液の例は、アミンを有するエボキシ樹脂；燃焼水物を有するエボキシ樹脂；グリセルロールもしくは他の多官能アルコールを有する飽和ポリエスチル；油変性アルキド飽和ポリエスチル、不飽和ポリエスチル；ポリアミド；ポリイミド；フェノ

ール／ホルムアルデヒド；炭素／ホルムアルデヒド／メラミン／ホルムアルデヒド等を含む。好適なポリマーネットワーク／炭素被覆は被覆溶液として商業的に入手し得る、フルフリルアルコールのオリゴマーおよびコポリマーにもとづく。

【0041】ポリマー被覆溶液のウォッシュコートは、被覆としてモノリス基体に付着されるので、モノリス基体のセル内部の大きさは、被覆モノリス基体前駆体を形成するように有意には変えられない。モノリス基体および得られるモノリス触媒のセルの大きさは $1.0 \sim 3.0 \text{ cm}^3$ の範囲に維持されるのが望ましい。

【0042】本方法の第2の段階によれば、被覆モノリス基体前駆体は乾燥されて、乾燥被覆モノリス基体前駆体を形成する。乾燥段階は空気中で、従来の乾燥器の使用を含む従来法により実施されうる。典型的な条件は $60 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲の温度および $2 \sim 24$ 時間にわたる時間を有す。

【0043】本発明の第3の段階によれば、乾燥被覆モノリス基体前駆体は $200 \sim 350^\circ\text{C}$ の温度に $0, 1 \sim 3$ 時間、加熱され、BET法を用いて $\text{N}_2$ もしくは $\text{K}^+$ の吸着により測定してり、 $1 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ の範囲の表面積を有する被覆モノリス基体を形成する。この段階はポリマー被覆の部分的な炭化をもたらす。ポリマーネットワーク／炭素被覆を部分的に炭化するための温度は当業者に知られる従来のポリマー溶液に通常使用される $550 \sim 900^\circ\text{C}$ に対して、 $200 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲である。ここで用いられる比較的低い温度のために、官能基を有するネットワークポリマー、特にフルフリルアルコールにもとづくもの、は官能性をいくらか保持し、炭素よりもポリマーに類似する。これらの官能基も炭素の化学作用により結合され、均一触媒、均一キラル触媒、もしくはリガントをポリマー表面に定着させる。

【0044】本発明の被覆モノリス基体およびモノリス触媒は、水素添加される官能基を有する有機化合物の水素添加を含む幅広い種類の方法において利用されうる。このような官能基はニトロ、酸無水物、およびケトンもしくはアルデヒドの反応生成物、およびアンモニア、芳香族アミン、1級もしくは2級アミンを含む。従来の反応器は、本発明の被覆モノリス基体およびモノリス触媒を利用するプロセスを実施するのに使用されうる。有機化合物の水素添加は $60 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で実施されるのが通常である。水素添加圧力は $1.6 \sim 0.0 \text{ psi}$  (約 $1.1 \text{ MPa}$ ) までありうる。反応器における液滴およびガスの空塔速度は所望の転換率、たとえば1バスあたり1%～99%を生じさせるために維持されるのが通常である。通常、反応器を通る空塔速度は $0, 1 \sim 2 \text{ m}/\text{秒}$ であり、滞留時間は $0, 5 \sim 120$ 秒である。

【0045】水と混和しない有機化合物の水素添加に適した触媒金属は従来法により被覆モノリス基体上に直接含浸される。触媒金属の混合物も使用され得、3つの例

はバラジウムおよびニッケルの混合物である。モノリス基体が含浸される場合には、触媒金属はモノリス触媒の耐火の単位において固定されるのが通常であり、そこでは典型的な触媒金属の担持は0.1～2.5wt%、そして好ましくは1～1.0wt%の範囲である。

【0046】他の多くの有機化合物が本発明の被覆モノリス基体およびモノリス触媒を用いて水素添加反応を受けることができる。適したエトロ芳香族化合物はエトロベンゼン、エトロトルエン、エトロキシレン、エトロアニソールおよびハロゲンがC1、B2、IもしくはFであるハロゲン化エトロ芳香族化合物である。

【0047】無水マレイン酸および無水フタル酸のような酸無水物はそれぞれアーブチロラクトンおよびフタリドに水素添加される。アーブチロラクトンはさらにデトライドロフランに還元される。

【0048】次の例は本発明の種々の態様を示すものであるが、その範囲を限定しようとするものではない。

#### ポリマーネットワーク／炭素被覆モノリス基体

##### 一般的な方法

被覆： 繊維（ネットワーク）ポリマー樹脂は適切なモノマーもしくはオリゴマーの重合から製造される。1例として、フルフリルアルコールは調節された温度で酸と重合されてウォッシュコート溶液を生成する。その酸は無機（すなわち、 $HNO_3$ 、 $HCl$ 、 $H_2SO_4$ ）もしくは有機（すなわち、芳香族スルホン酸）でありうる。被覆モノリス基体は所望のウォッシュコート溶液中に3～4分間浸漬され、ぬれたままつるして乾燥された（チャンネルから余分な被覆溶液の除去）。もしモノリスのチャンネルがポリマーウォッシュコート溶液により明らかに遮断されたならば、チャンネルは空気を吹き付けて、それを除去された。モノリス触媒はフード内におよそ1時間、置かれ、チャンネルに支障がないままであるかどうか定期的に検査された。もしチャンネルに支障があると、空気がチャンネル内に吹き付けられる。被覆モノリス基体前駆体は、 $N_2$ バージでバージされた乾燥器中に割いて80℃で一夜さらに乾燥され、乾燥被覆モノリス基体前駆体を生成した。

【0049】仮焼： その乾燥被覆モノリス基体前駆体は焼炉内に置かれ、 $N_2$ でバージされたが、熱は30分間、110℃に上げられた。被覆モノリス基体前駆体の表面温度が230℃になるまで加熱が継続され、そして280℃で2時間、保持された。熱は260℃に冷却され、5%O<sub>2</sub>/Heが $N_2$ の代わりに導入された。モノリス基体前駆体は280℃に加熱され、そこで40分間、保持された。キャリアガスは $N_2$ に切替えられ、そして加熱は停止された。得られる被覆モノリス基体は、室温に達した後に取除かれた。

【0050】触媒堆積： 触媒的に活性な金属が初期導入法（incipient wetness technique）により被覆モノ

リス基体上に組入れられ、 $N_2$ バージしながら1夜乾燥器内で80℃で乾燥され、ついで $N_2$ を用いて管表面温度280℃で仮焼された。触媒金属も、水素添加プロセスにおける触媒として使用される前に予備還元される。もっと具体的には、仮焼につづいて、溶解する金属塩の量または希釈されるべき標準金属溶液は予め測定された吸収にもとづいて計算される。金属含浸の典型的な例において、径2インチ（約5、1cm）の400c.p.tコーザイエライトモノリス（高さ2インチ）が活性金属溶液約80mLを含有するビーカー内に置かれた。必要ならば、追加の溶液が被覆モノリス基体を覆うのに添加された。被覆モノリス基体は約30分間または気泡がみられなくなるまで浸された。溶液はビーカーから注がれ、得られるモノリス触媒は除去され、そしてチャンネルからの余分な溶液は低空気流で取除かれた。

【0051】モノリス触媒は $N_2$ バージしながら一夜、80℃で仮焼された。モノリス触媒は乾燥器から取除かれ、そしてデシケータ中で冷却された。ついでモノリス触媒は $N_2$ を用いて2時間、管炉内で管表面温度280℃で加熱された。

##### 触媒の構造

#### ポリマーネットワーク／炭素被覆モノリス基体

被覆： フルフリルアルコール300mL、溶液ポリエチレングリコールメチルエーテル（MW～750）180mLおよびビロール90mLがビーカーに添加された。その3つの成分混合物を攪拌しながら、温度は約17℃に低下された。7.0%  $HNO_3$ の少量の増加量（合計20mL）が混合物に添加されたが、温度は20℃よりも低く調節された。その他の添加後に、混合物は1時間攪拌されたが、温度は約21～23℃に維持された。モノリス基体がビーカーに入れられ、そして上述のように調製された十分なポリマー溶液がモノリス基体を完全に覆うように注がれた。モノリス基体は気泡が液体表面にみられなくなるまで覆された。

【0052】得られる被覆モノリス基体前駆体は、ポリマー溶液から取除かれ、簡単に組され、ついでポリマー溶液に再溶解された。被覆モノリス基体前駆体はポリマー溶液から取除かれ、流去され、空気を吹付けられ、チャンネルを遮断しないで均一なポリマー被覆を確実にする。被覆モノリス基体前駆体は $N_2$ バージしながら一夜、80℃の乾燥器内に置かれ、乾燥被覆モノリス基体前駆体を得る。

【0053】仮焼／活性化： 乾燥被覆モノリス基体前駆体は垂直管炉内に設置された石英管内に置かれた。石英管は $N_2$ でバージされ、そして約10℃/分の速度で管表面温度110℃に加熱された。温度は110℃で30分間、保持された。管表面温度は10℃/分で280℃まで上げられ、280℃で2時間、保持された。管表面は約260℃で冷却された。 $N_2$ は5%O<sub>2</sub>の不活性ガスに切替えられた。乾燥被覆モノリス基体前駆体を含む

管は280°Cに加熱され、約40分間、280°Cに保持された。6%の不活性ガス流はN<sub>2</sub>にもどされ、そしてN<sub>2</sub>バージは維持されるが、室温に冷却され被覆モノリス基体を与えた。

【0054】金属含浸：被覆モノリス基体により吸収された水の量および所要の金属保持を得るために必要とされる金属濃度は、従来法により測定された。被覆モノリス基体は適切な容器に入れられ、そして金属溶液は被覆モノリス基体を完全に被るよう注がれた。被覆モノリス基体は、気泡が固体表面でみられなくなるまで約30分間浸された。モノリス触媒は溶液から除去され、流去され、そしてチャンネルは余分な溶液を除去するために空気を吹付けられた。モノリス触媒はN<sub>2</sub>バージしながら、一夜、80%の乾燥器内に置かれた。

【0055】モノリス触媒活性化：モノリス触媒は、仮焼/活性化中に、上述の垂直管炉内に設けられた石英管内に置かれた。石英管は約10分間N<sub>2</sub>でバージされた。管表面温度は約1.0°C/分の速度で110°Cに加熱された。温度は110°Cで30分間、保持された。管表面の温度は1.0°C/分で280°Cに上げられ、そして280°Cで2時間、保持された。所望ならば、4%H<sub>2</sub>のN<sub>2</sub>ガス、のような還元ガスが導入され、280°Cで2時間、保持された。管はN<sub>2</sub>でバージされ、そしてN<sub>2</sub>で大気温度に冷却された。大気温度で、モノリス基体は、5%O<sub>2</sub>を含む流動不活性ガス流中での還元段階後に不動態化(pассив化)された。

【0056】水素添加速度測定：2.1のバッチ式オートクレーブは二元機能の回転翼を備え、ホルダーの上方にモノリス触媒の方に向かられ、ガスを通過して気液分散体をモノリス触媒に押し出すことができる。検討された反応について、試験の典型的な結合した液量は1Lであった。モノリス触媒を保持するスタートフレーブは、液体反応器液を回収シリンダーに送る

接液管(dip tube)を備えていた。除去された反応液の一部は希釈され、そして内部標準(internal standard)が添加された。ガスクロマトグラフィーが、選択率および転換率を計算するために生成物定量分析を実施するのに使用された。

【0057】原料水素の圧力データは圧縮率(compression ratio)について補正された。水素吸収曲線は反応時間の関数として得られた。この曲線は転換の種々の段階で速度データを算出するのに用いられた。

例1

(共触媒であるイソプロパノールを用いるニトロベンゼンの水素添加)種々の有機被覆を有する本発明による一連のモノリス触媒はニトロベンゼン(NB)の水素添加を実施するのに用いられた。水素添加はイソプロパノール中でNB濃度4.0wt%で実施され、そして水素添加速度は転換率5.0%で測定された。モノリス触媒は1液相で試験された。イソプロピルアルコールはニトロベンゼンおよび水の2つの混和しない相を想定しうるものにするために溶媒として添加された。反応条件は1500rpmの機持速度で120°C、200psigであった。

【0058】初期速度を記載された表1の欄は、バッチ式オートクレーブにおける第2の実験作業を示し、そして最終速度を記載された欄は同一のモノリス触媒を用いた同一設定の条件での第8の実験作業を示す。5.0%転換率での速度はモルHz/m<sup>3</sup>触媒・秒で示される。mol%での選択率は1.0%転換率で測定される。自己T法を用いるN<sub>2</sub>もしくはK<sub>2</sub>の吸着は全表面積を測定するのに用いられたが、単位はm<sup>2</sup>/gである。すべての%P<sub>2</sub>はwt%であり、モノリス触媒の全質量に基づく。

【0059】

【表1】

1液相におけるモノノリス触媒						
触媒	構造	コメント	速度 (初期)	速度 (最終)	アニリン 選択性	表面積 (m <sup>2</sup> /g)
A	ポリマー ネットワーク /炭素	3.5% Pd/C/ コーディエライト	82	81	87	41
B	ポリマー ネットワーク /炭素	3.1% Pd/C/ コーディエライト	83	76	87	12
C	ポリマー ネットワーク /炭素	2% Pd/C/ コーディエライト <sup>a</sup>	87	20	93	41
D	炭素コンポジット	C <sup>b</sup> 上の0.7% Pd	20	13	98	486
E	炭素コンポジット	C <sup>b</sup> 上の4.0% Pd	38	23	93	372
F	ポリマー ネットワーク /炭素	2% Pd/C/ コーディエライト <sup>c</sup>	87	46	99	41
G	炭素なし 触媒	2% Pd	33	16	98	41

- モノノリス触媒、参考。
- フルフリルアルコールネットワークポリマーのウォッシュコート、低温酸焼、金属焼締は一般的な方法によった。
- 触媒Aと同一の触媒配合でもっと高いやや特徴的酸焼温度はめてであった。
- 一般的な方法による金属焼締めより板焼。
- C, DおよびEは商業的な発売からの選択されたモノリス。
- ウォッシュコートはフェノール樹脂(Varasol)から製造された。

【0060】炭素コンポジットもしくはポリマーネットワーク/炭素層が使用されようとながらうと、触媒担持と無觸媒で、表1は初期水素添加速度とモノリス触媒の表面積との間の一般的な逆の傾向を示す。Bを下法を用いたAもしくはC<sup>b</sup>の吸着量が1.2 m<sup>2</sup>/g以下であるモノリス触媒は、高い初期および最終水素添加反応速度を与える。この結果は、高表面積触媒は、比較的低い表面積を有する対応する触媒よりも、もっと触媒的に活性が期待されると述べる科学文献の教示と反対である。

【0061】商業的販売者から得られた1つの炭素コンポジットにもとづくモノリス触媒を除いて、炭素コンポジットもしくはポリマーネットワーク/炭素ウォッシュコートのいずれかにもとづくすべてのモノリス触媒はウォッシュコートを有さないモノリスにもとづく対照触媒Gよりももっと活性である。加えて、フルフリルアルコールもしくはフェノール樹脂から製造されるウォッシュコートを有するモノリス触媒はそれぞれ低い表面積を有し、そして織れた初期水素添加速度を示す。

【0062】対照的に、触媒AおよびBによるフルフリルアルコールのものとづく被覆層のウォッシュコートを有するモノリス触媒は8つの実験作業後に水素添加活性の

低下を示さなかった。モノリス基体ならびにこの明細書の方法により板焼されたポリマーネットワーク/炭素被覆のウォッシュコート、にもとづく触媒Aは、従来により高溫で板焼されたポリマーネットワーク/炭素ウォッシュコートにもとづく触媒Bに比べてかなりの機能を保持していた。触媒Aは、他のすべてのモノリス触媒よりも著しく高い初期および最終水素添加速度を示す。触媒E(炭素コンポジットモノリス)を除いて、すべての触媒は約9.7 m<sup>2</sup>/gより大きいアニリン選択性を与えた。

#### 例2

(純溶媒を用いない2相でのエトロベンゼン水素添加のためのモノリス触媒の評価)コーディエライトモノリスおよびポリマーネットワーク/炭素ウォッシュコートを含む一連のモノリス触媒は、反応物として純エトロベンゼンを用いて試験された。条件は、反応系が2つの液相を含むことを除いて例1に類似していた。その結果は表2に示される。

#### 【0063】

#### 【表2】

表2

2つの混和しない相におけるPdモノリス触媒			
触媒	相	速度 <sup>1</sup> (初期)	アニリン選択性
A	ポリマーネットワーク /炭素	42	99
B	ポリマーネットワーク /炭素	44	99
F	ポリマーネットワーク /炭素	33	98

1. モルH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>触媒・秒; 120°C; 200psig (約1379kPa); 1500rpm

【0064】各実験作業において、水素添加速度対時間とし再プロットされると各水素吸収曲線は、水素添加速度が反応の終点までほとんど一定であることを示した。ほとんど一定の水素添加速度は、予測されていなかった。なぜなら、共生成物である水が反応の間に生成され、そして2つの混和しない相が存在するからである。水の濃度が増加したので、当該者は、水素添加速度が減少することを予測したであろう。この例において、触媒Bに比べて金属担持量が半分である金属Aは同等の水素添加速度を与えた。

例3

\* (共溶媒なしの、2相におけるモノリス触媒の評価) 利用されたモノリス触媒、ならびに初期にニトロベンゼン3.4wt%、アニリン4.8wt%および水1.8wt%からなる混和しない原料を除いて、例2が繰り返された。反応温度および圧力はそれぞれ140°Cおよび10.0psiを示す。

【0065】例3についての水素添加速度は表3に示される。

【0066】

20 【表3】

表3

2つの混和しない相におけるPdモノリス触媒			
触媒	相	速度 <sup>1</sup> (初期)	アニリン選択性
A	ポリマーネットワーク /炭素	124	97
D	炭素コンポジット	19	97
E	炭素コンポジット	21	78
G	コーディエライト /炭素なし	17	96

1. モルH<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>触媒・秒; 140°C; 400psig; 1500rpm

【0067】モノリス触媒A、モノリス触媒Dおよびモノリス触媒Eは、水素吸収曲線が水素添加速度対時間として再プロットするとき、2つの混和しない相においてほとんど一定の水素添加速度を与えた。本発明の請求項記載の範囲外の表面積を有するモノリス触媒Eを用いる実験作業においては著しいアニリン選択性の低下があった。

例4

(共溶媒であるイソブロムノールを用いるニトロベンゼン水素添加のためのモノリス触媒の評価) 水素添加反応に用いられるモノリス触媒を除けば例1の方法が繰り返された。モノリス触媒Eは変更された仮焼方法により形成された表面積を有するコーディエライトモノリスを含む。

【0068】仮焼方法はN<sub>2</sub>バーンしながら2時間、650°C、ついで5%O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>で40分間、450°Cで、構成された。得られたモノリス触媒のN<sub>2</sub> BETによる表面積は4.0~7.0 m<sup>2</sup>/gであった。

【0069】表4は、仮焼の程度の関数としてそれぞれのモノリス触媒の触媒活性を示す。表4は、本発明のモノリス触媒を製造するのに用いられた部分的仮焼方法が従来法により十分な仮焼を受けるモノリス触媒に比べて優れた触媒活性を有する。水素添加はイソブロムノール中の4.0wt%の濃度のN<sub>2</sub>で実施された。モノリス触媒の表面積は増加するにつれて、水素添加活性は低下する。

【0070】

【表4】

表 4

1液相におけるPdモノリス触媒					
触媒	層	速度 (初期) <sup>1</sup>	速度 (最終)	アニリン 選択率	表面積 (m <sup>2</sup> /g触媒)
A	ポリマーネットワーク /炭素	52	61 <sup>2</sup>	97	41
B	ポリマーネットワーク /炭素	61	78 <sup>3</sup>	98	12
C	炭素	37	24 <sup>4</sup>	98	40-70

1. モルH<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>触媒・秒

2. 最終速度で測定される選択率

3. 最終速度は同一条件測定での表18の実験である。

4. 最終速度は同一条件測定での表7の実験である。

【0071】結果は、請求項記載の発明の範囲内の表面積を有するモノリス触媒AおよびBは、表面積4.0~7.0m<sup>2</sup>/gを有するモノリス触媒を有する従来法により製造されたモノリス触媒Cに比べて優れた触媒活性を示す。

例5

(エトロベンゼン水素添加のためのモノリス触媒の評価) 【表5】

\*注) 例1の方法が繰り返され、そして比較が1液相と混和しない2液相との間でなされた。同一モル濃度のエトロベンゼンが1液相および混和しない2液相において使用された。表6はモノリス触媒表面積の換算として1つの触媒について5.0wt%水素添加速度を示す。

【0072】

表5

Pdモノリス触媒					
触媒	層	溶媒	速度 <sup>1</sup>	アニリン 選択率	表面積 (m <sup>2</sup> /g触媒)
A	ポリマーネットワーク /炭素	1 <sup>2</sup>	91 <sup>4</sup>	97	41
B	ポリマーネットワーク /炭素	2 <sup>2</sup>	46 <sup>4</sup>	98	41
C	ポリマーネットワーク /炭素	1 <sup>2</sup>	46 <sup>4</sup>	98	41
C	ポリマーネットワーク /炭素	2 <sup>2</sup>	24 <sup>4</sup>	98	40-70

1. モルH<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>触媒・秒; Pd/C/コーディエライト

2. 1相: イソプロパノール中の2.97% NB (46wt%)

3. 2相: 48wt%アニリンおよび13wt%水素の2.97% NB (34wt%)

4. 120°C; 200psig; 1500rpm

5. 140°C; 200psig; 1500rpm

【0073】モノリス触媒AおよびBは、モノリス触媒の表面積が本発明の請求範囲内にあたるとき、1相もしくは2相のいずれでも、一般に比較的早い水素添加速度を有する。モノリス触媒Aは、反応媒体が1相もしくは2相であるかどうかに依存して、反応速度の差異を示した。驚くべきことに、触媒Bもしくは触媒Cは2液相から1液相になるとき、同等か、もしくはいずれかに改良された水素添加速度を有していた。

例6

(エトロベンゼン水素添加のためのモノリス触媒の評価) 【表6】

注) フルフリルアルコールの重合によって、もしくはフルフリルアルコールの予め形成されたコポリマーから、形成されたウォッシュコートを有するモノリス触媒の活性を比較するために、例1の方法が繰り返された。水素添加は4.0wt% NB濃度のイソプロパノール中で実施された。反応条件は1500 rpmの搅拌速度で120°C 200 psigであった。

【0074】

表6

表6

1液相におけるPdモノリス触媒					
触媒	層	コメント	速度 <sup>1</sup> (初期)	アニリン 選択性	表面積 (m <sup>2</sup> /gram)
A	ポリマー ネットワーク /炭素	2% Pd/C/ コーディエライト <sup>2</sup>	92	93	<1
B	ポリマー ネットワーク /炭素	2% Pd/C/ コーディエライト <sup>2</sup>	93	96	<1
C (対照)	炭素なし	2% Pd/ コーディエライト	33	96	<1

1. モルM<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>触媒・秒
2. フルフリルアルコールネットワークのウォッシュコート、低温焼成。  
金属堆積は一般的な方法によった。
3. ピロールおよびポリエチレングリコールメチルエーテルを有する  
フルフリルアルコール・ホルムアルデヒド樹脂コポリマーおよび  
フェノールスルホン酸触媒、低温焼成。金属堆積は一般的な方法によった。

【0076】モノリス触媒とは、フルフリルアルコール・ホルムアルデヒド樹脂、フルフリルアルコール、フェノールスルホン酸、ピロールおよびポリエチレングリコールメチルエーテルからなるウォッシュコート溶液から形成されたポリマーネットワーク/炭素被覆層を有するコーディエラトモノリスである。

#### 例7

(ニトロベンゼン水素添加のためのモノリス触媒の評価) この例は、BET表面積1.9m<sup>2</sup>/gを有する本発明による触媒に類似した、BET表面積0.0m<sup>2</sup>/gを有する触媒 (Inga, Engg. Chem. Process. Des. Dev., 1988, 25, 964~970の表2に開示される) を用いてニトロベンゼンの水素添加のための触媒活性を直接に比較するのに役立つ。

【0076】その論文はガス流5.2×10<sup>-3</sup>/m<sup>2</sup>・秒および液流1.6, 9×10<sup>-6</sup>/m<sup>2</sup>・秒で、1.10℃, 9.84とPd (1.46p.s.) でニトロベンゼンについての水素添加反応データを記載した。反応(水素添加)の速度は5.0mmol/ニトロベンゼン/秒・kg・触媒 (p.g. 6.9) である。1.030kg/m<sup>2</sup> (p.g. 9.64) のモノリス密度を用いて、反応速度の新しい単位が1.6, 4モルM<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>触媒・秒として示された。エタノール中のニトロベンゼン濃度は0.3Mであった。論文中で用いられた触媒はモノリス基体上のシリカウォッシュコート層である。Pdのwt%は0.3% (p.g. 6.4) である。

【0077】BET表面積1.9m<sup>2</sup>/gを有する本発明による触媒は次の方法により調製された。

【0078】コーディエライトモノリス基体が一夜、120~130℃で乾燥された。乾燥モノリス基体はささ0.96gのLiOH 0.8~1.8および2.3gのPd/C 7.50から製造されたウォッシュコート溶液に添加された。乾燥モノリス基体およびウォッシュコート溶液は、

モノリス基体をウォッシュコート溶液で覆うために低密容器中に置かれた。~1.0分間浸された後、基体は除去され、余分の液体を除去するために~8秒間流去され、速さに依れて、そしてさらに1.0分間浸された。基体は再び除去され、除去され、そしてチャンネルは圧縮空気を用いてきれいにされた。

【0079】得られた被覆モノリス基体前駆体は乾燥器中に一夜、1.10℃で置かれた。空気流を有するマップル炉内で、被覆モノリス基体は8℃/分で1.10℃まで加熱され、そして2.0分間保持された。被覆モノリス基体前駆体は8℃/分で最高温度10.0℃まで加熱され、そして2次間保持され、ついで空気中で冷却された。

【0080】金属合機: 水溶液がこの分野で知られる標準法を用いて測定された。水溶液を知って、Pd溶液濃度が、被覆モノリス基体前駆体の質量にもとづくPdの2%wt増加を達成するように計算された。再び、低密容器を用いて、Pd溶液の半分がその容器に注げ、そして被覆モノリス基体前駆体がその容器内に置かれた。被覆モノリス基体前駆体は残りのPd溶液で覆われ、そして~2.0分間浸された。前駆体は容器から除去され、除去され、そしてチャンネルは圧縮空気を用いてきれいにされた。その前駆体は乾燥器に移され、そして一夜、8.0℃で乾燥され、ついでモノリス触媒を得るためにN<sub>2</sub>中で30.0℃、2時間、加熱された。

【0081】水素添加反応はイソブロバノール中でニトロベンゼン濃度4.0%で、そして初期にニトロベンゼン3.4wt%、アニリン4.8wt%および水1.8wt%からなる原料で、実施された。反応条件は1.500r.p.mの攪拌速度で120℃, 200p.s. 1Hzであった。得られたモノリス触媒の表面積はBET法 (N<sub>2</sub>を用いる) を用いて1.9m<sup>2</sup>/gであった。

#### 【0082】

【表7】

表7

ニトロベンゼンの水素添加		
触媒	表面積 <sup>1</sup>	水素添加速度 <sup>2</sup>
5.3% Pd/シリカ層 <sup>3</sup>	60	15.4 <sup>4</sup>
1.4% Pd/シリカ層 <sup>5</sup>	19 <sup>6</sup>	50.2 <sup>7</sup>

<sup>1</sup> m<sup>2</sup>/g<sup>2</sup> モルH<sub>2</sub>/m<sup>2</sup>触媒・秒<sup>3</sup> Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986, 25, 864-970<sup>4</sup> 182°C, 146psi (約1006kPa)<sup>5</sup> 従来の計算を用いて102°C, 146psiに補正

【0083】表7のデータは、本発明のモノリス触媒を用いて得られる水素添加の速度は請求項記載の本発明に示されるよりも実質的に大きい表面積を有する従来技術を用いて得られる触媒活性よりも大きいことを示す。この傾向はボリマーネットワーク/炭素ウォッシュコートから形成されたモノリス触媒についての表7でもみられる。1つの附加的な観察は、比較的高い水素添加速度が比較的低いPd担持を有するモノリス触媒を用いて得られたことである（本発明のモノリス触媒におけるPd

10-1, 4wt%に対して、対照によるモノリス触媒におけるPd 5, 3wt%）。このように、本発明のモノリス触媒は比較的低い金属担持で優れた触媒活性を有し、それにより低い触媒金属を用いて触媒コストを低減させる。

## 【0084】

【発明の効果】本発明は特に水素添加反応に好適な、改良された触媒活性、寿命を有するモノリス触媒を提供する。

## フロントページの続き

(61) Int. CL <sup>8</sup>	識別記号	F I	マーク <sup>9</sup> (参考)
C 07 C 211/46		C 07 C 211/46	
(72) 発明者 アンドリュー フランシス ノードクイスト アメリカ合衆国、ペンシルベニア 18082, ホワイトホール、コブレイストリート 3230		Fターム (参考) 4G069 AA01 AA03 AA08 AA12 BAB1A BA02A BA02B BA04A BA06A BA08A BA08B BA10A BA13A BA13B BA15A BA17 BA18 BA21C BB02A BB04A BC20A BC31A BC43A BC61A BC64A BC65A BC67A BC68A BC70A BC71A BC72A BC72B BC73A BE06C CB02 EA19 EB12X EB12Y EC02X EC02Y FA02 FA03 FB15 FB16 FB23 FB35 FC03 FC07	
(72) 発明者 フランシス ジョセフ ウォーラー アメリカ合衆国、ペンシルベニア 18103-0670, アレンタウン、モールフェアード ライブ 3808		4H006 AC02 BA05 BA16 BA20 BA21 BA23 BA24 BA25 BA26 BA55 BA61 BB14 BE20	
(72) 発明者 レイナルド マリオ マカドウ アメリカ合衆国、ペンシルベニア 18104, アレンタウン、フォーシシブ レーン 128		4H039 CA71 CB40	